

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

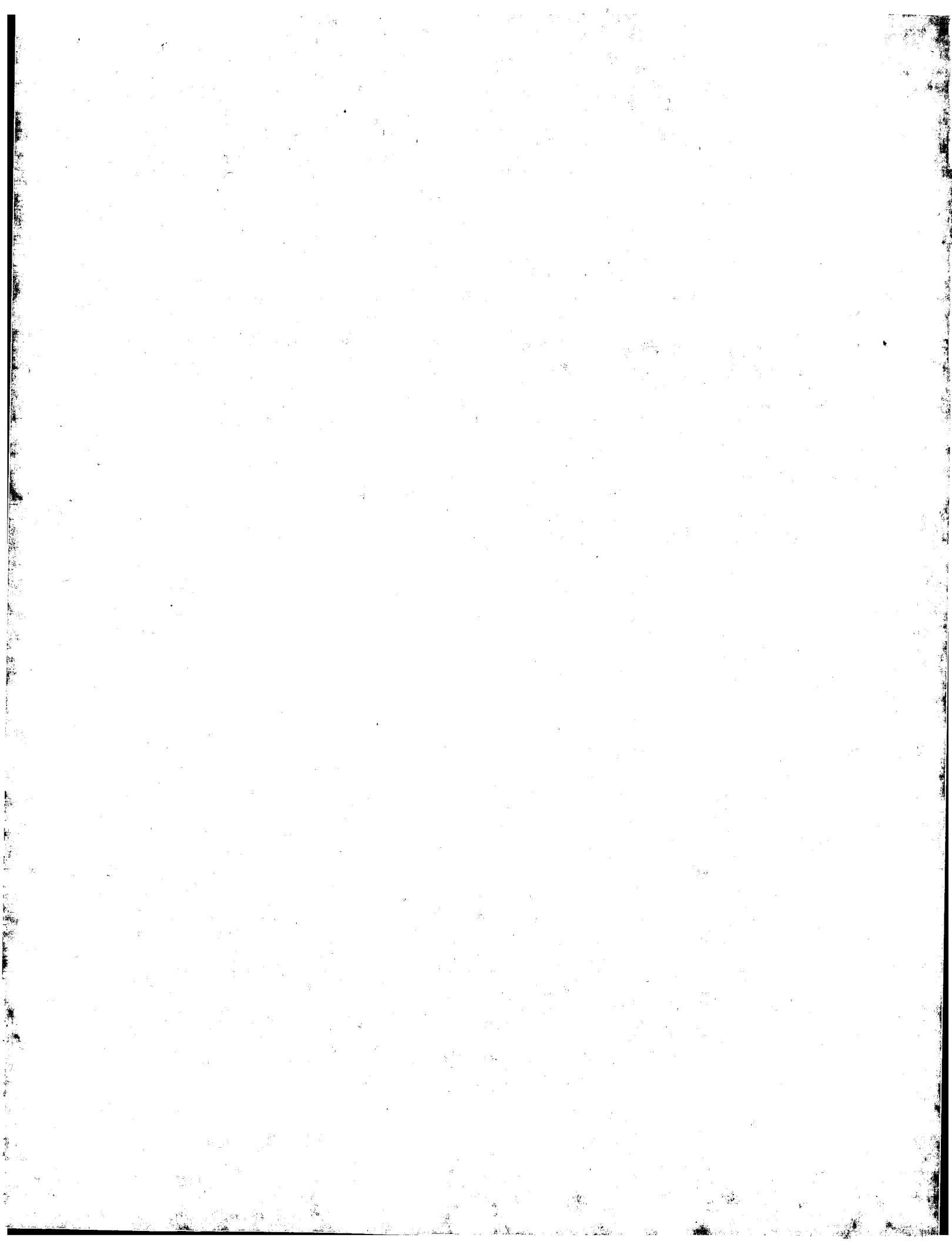
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010087560 **Image available**

WPI Acc No: 1994-355273/ 199444

XRAM Acc No: C94-162288

XRPX Acc No: N94-278646

Prepn. of carbon nanotube, used in electronic industry - by forming
nanotube by condensing after evaporating carbon ARC discharging

Patent Assignee: NEC CORP (NIDE)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 6280116	A	19941004	JP 92172242	A	19920630	199444 B
JP 2845675	B2	19990113	JP 92172242	A	19920630	199907

Priority Applications (No Type Date): JP 92172242 A 19920630

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 6280116	A		6	D01F-009/12	
JP 2845675	B2		6	C01B-031/02	Previous Publ. patent JP 6280116

Abstract (Basic): JP 6280116 A

Prep. comprises forming the nanotube by condensing after
evaporating carbon by arc discharging. The arc discharging is carried
in an inert gas atoms. at above 200 Torr of press.

Pref. the range of pressure of the inert gas is 200-250 Torr. He or
Ar gas is used as the inert gas. The arc discharging is carried in DC
mode. The arc discharging is carried with 2 electrodes having different
size. Dia. of carbon used to the cathode of the arc discharging is
larger than the dia. of electrode used to the anode.

Yield of the carbon nanotube is several % at 100 Torr, about 25% at
200 Torr, and 60% at more than 500 Torr. Dia. of the carbon rod is
ordinary 5-50 mm. To effectively grow up the carbon nanotube, dia. of
the consumed carbon rod is desirably to be made smaller than that of
counter electrode.

USE/ADVANTAGE - The carbon nanotube is useful for electronics
industry. Prepn. of the carbon nanotube can be produced it with high
yield, thus the process is very high in industrial usefulness in the
point of mfg. of new material.

Dwg.1/4

Title Terms: PREPARATION; CARBON; ELECTRONIC; INDUSTRIAL; FORMING;

CONDENSATION; AFTER; EVAPORATION; CARBON; ARC; DISCHARGE

Derwent Class: E36; J03; L02; U11; X12

International Patent Class (Main): C01B-031/02; D01F-009/12

International Patent Class (Additional): B01J-019/08; D01F-009/127

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): E31-N03; J03-A

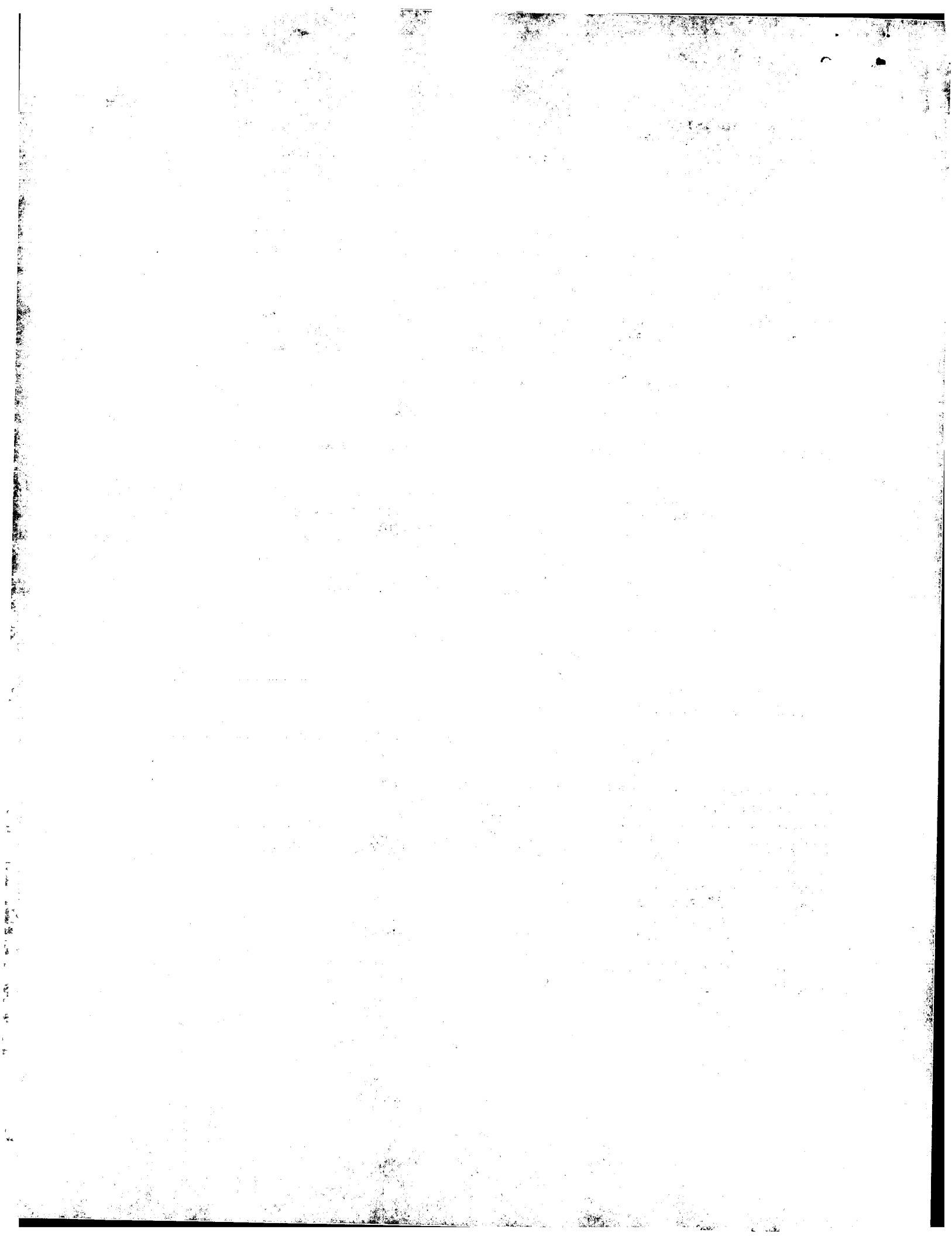
Manual Codes (EPI/S-X): U11-C01J4; X12-D01

Chemical Fragment Codes (M3):

01 C106 C810 M411 M424 M720 M740 M903 M904 M910 N120 N480 N524 Q454
R01669-P

Derwent Registry Numbers: 1669-P

Specific Compound Numbers: R01669-P



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-280116

(43)公開日 平成6年(1994)10月4日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
D 0 1 F 9/12		7199-3B		
B 0 1 J 19/08		K 8822-4G		
C 0 1 B 31/02	1 0 1 Z			

審査請求 有 請求項の数6 O L (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平4-172242

(22)出願日 平成4年(1992)6月30日

(71)出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目7番1号

(72)発明者 エブソン トーマス

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

(72)発明者 アジャヤン パリケル

東京都港区芝五丁目7番1号日本電気株式会社内

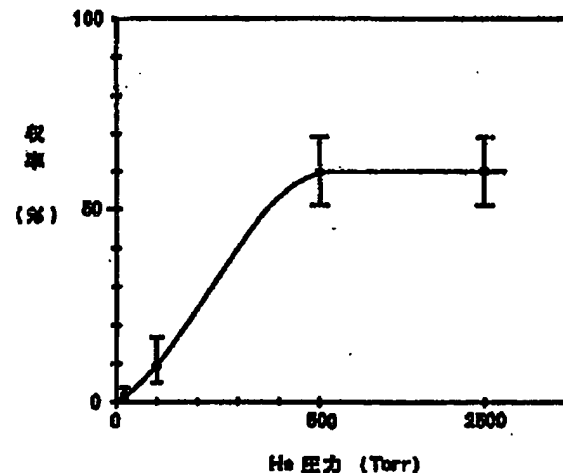
(74)代理人 弁理士 京本 直樹 (外2名)

(54)【発明の名称】 カーボンナノチューブの製造方法

(57)【要約】

【目的】 カーボンナノチューブを高収率で作製する。

【構成】 圧力200~2500 TorrのHe雰囲気中で、カーボン直流アーク放電を行うことによって高収率でカーボンナノチューブを作製する。雰囲気はArなどの他の不活性ガスでもよく、アーク放電は交流でもよい。陰電極に用いるカーボンの径を陽電極のそれより大きくしてアーク放電すると、収率は変わらないが堆積量が増え結果として収量が高くなる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アーク放電によりカーボンを蒸発させた後凝縮させてナノチューブを形成させるに際し、アーク放電を200 Torr以上の圧力範囲の不活性ガス雰囲気でおこなう事の特徴とするカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項2】 不活性ガスの圧力範囲を200～2500 Torrとする請求項1に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項3】 不活性ガスとしてヘリウムガスまたはアルゴンガスを用いることを特徴とする請求項1または2に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項4】 アーク放電をDCモードでおこなうことを特徴とする請求項1、2または3に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項5】 アーク放電を大きさの異なる2つの電極を用いておこなうことを特徴とする請求項1、2、3または4に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【請求項6】 アーク放電の陰電極に用いるカーボンの径を陽電極に用いる電極の径より大きいことを特徴とする請求項4または5に記載のカーボンナノチューブの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、最近発見されたカーボンナノチューブの高収率な製造方法に関するもので、カーボンナノチューブという新素材を産業、とりわけエレクトロニクス産業のために大量に生産することに関する。

【0002】

【従来の技術】 カーボンナノチューブは厚さ数原子層のグラファイト状炭素原子面を丸めた円筒が、複数個入れ子になったものであり、nmオーダーの外径のきわめて微小な物質である。チューブは1991年に発見され

【ネイチャー (Nature) 1991年、354巻、pp. 56-58】、世界中から1次元ワイヤや触媒など多様な応用の可能性を秘めた材料として注目を浴びてきている。この材料に関しては、現在カーボン棒をアーク放電法により蒸発させて、カーボンロッドに再び凝縮して成長させる方法を用いている。実際には、最初に報告された上記原論文では、直流カーボンアーク放電を100 Torrアルゴン雰囲気でおこなわせてカーボンナノチューブを作成している。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、これまで報告されている製造方法(100 Torrアルゴン、直流カーボンアーク放電)では回収された物質はほとんどがアモルファスカーボンでそのなかにわずかにカーボンナノチューブが混じっているに過ぎず、新素材として広範囲に活用するためにはこの材料の高収率な製造方法が必要

であった。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明は、このようにカーボンナノチューブの収率が少ないという状況を解決するためになされたものであり、本発明者は収率を向上させるために鋭意研究を進めた結果、アーク放電の不活性ガス雰囲気の圧力が非常に重要であり、作製時の雰囲気ガスの圧力を適性な範囲に調節する事で収率が最適化されカーボンナノチューブが高収率で作製可能であることを見だし本発明に至った。

【0005】 また、圧力を制御した状態で、消費電極よりも太い径の対電極を用いると非常に効果が良いことを見いだした。

【0006】

【作用】 一般にカーボンナノチューブを製造するために用いるカーボンのアーク放電では、不活性ガスで満たされた作製容器の中でCやC2やC3などのカーボン種を含むプラズマを発生させる。この様な状況下で発生したこれらの小さなカーボン種は次の段階でより大きな構造体、例えばすすやフラーレンや高密度の固体へと凝縮する。この様な条件下で気相中でC60等のフラーレンが製造され、またカーボン棒の電極表面からカーボンナノチューブが成長することがわかっている。我々は、カーボンナノチューブの収率を多くするために鋭意検討を重ねた結果、カーボンナノチューブの収率が作製時のガス圧に強く依存している事を見いだした。

【0007】 例えば、従来のように100 Torrのアルゴン雰囲気下でおこなった実験では、電極表面に積層してくるカーボンナノチューブはわずかであった。しかし、本発明に示すように不活性ガスの圧力を高くしていくことにより、カーボン電極表面に得られるカーボンナノチューブの収率はいちじるしく向上することがわかった。100 Torrの場合収率は数%であったが200 Torrにすると25%程度、500 Torr以上だと60%に向上する。この事実は、カーボン種の凝縮反応の化学反応速度やいまだ明らかにされていないナノチューブの生成機構そのものに関与するものと考えられる。また、従来の報告ではアルゴンが用いられているが、本発明者は不活性ガスの圧力が非常に重要であり、ヘリウムがアルゴンと同様の働きをする事を見いだした。さらにまた驚くべき事に直流・交流どちらの放電でも回収した固体物質中でのチューブの存在比率はほぼ同じであった。直流を使用する事の利点は、回収可能な固体物質の量が増えている事である。作製時の電圧・電流の値もそれらが作製容器中でプラズマが立つに充分な値である限り厳密である必要はない。

【0008】 本発明に用いることのできる製造装置において、使用するカーボン棒の直径は通常5mm～50mmのものが用いられるが、装置の大きさにより任意に選んで差し支えない。また片方のカーボン電極にカーボン

ナノチューブを有効に成長させるために、消費されるカーボン棒の径はカーボンナノチューブを成長させる対電極の大きさより小さくしておくことが望ましい。なぜならば、両方のカーボン棒の径が同じならば、成長が両方の電極で生じる確率が高くなり、均一な反応条件が得られないからである。さらには、DCモードで放電させ消費されるカーボン電極を陽極にし、カーボンナノチューブを成長させるカーボン電極をこの陽極より太い陰極にすると非常に安定したカーボンナノチューブ製造条件が得られることがわかった。これは、カーボンナノチューブの成長に陽イオンのカーボン種が大きく寄与しているためと考えられる。

【0009】不活性ガスとしては、ヘリウムあるいはアルゴンを用いると効果的であるが、これらのガス以外にもネオン、キセノン、クリプトン、ラドンなどのガスを用いることもできる。

【0010】

【実施例1】カーボンナノチューブを合成するためにヘリウムとアルゴンの圧力を、20 Torrから2500 Torrの範囲で変えて実験した。実験後、炭素棒に堆積した炭素クラスターを回収し粉碎して透過電子顕微鏡(TEM)で形状を観測してカーボンナノチューブの生成量を調べた。20 Torrではナノチューブは形成されなかった。また、100 Torrの圧力の時、ナノチューブは回収物中に検出されたが収率は低かった。図1に示すように500 Torrから2500 Torrの間で60%程度の平坦な収率領域を形成しそこでは回収物はほとんどがチューブで、他のグラファイト関連物質の量はごくわずかだった。得られたサンプルの質および量は透過型電子顕微鏡(TEM)で調べた。収率の定義は、カーボンロッドに堆積したカーボンをTEMで観測した場合に得られる像より、カーボンナノチューブとアモルファスあるいはグラファイト状のカーボン微粒子とを区別して体積比として算出したものである。以下に詳細に条件を変化させた実験の場合に得られる結果を実施例として示す。

【0011】

【実施例2】アルゴン雰囲気を用いてガス圧を変えて実験した。図2は(a)100 Torrおよび(b)500 Torrの場合に得られる物質のTEM写真である。写真中針状のものがナノチューブで、それ以外のものはアモルファスあるいはグラファイト状のカーボン微粒子である。針状の部分の電子線回折像をみると、前述の文献(ネイチャー)に示したナノチューブ特有のパターンが表われ、針状の部分がナノチューブであることを確認した。以下の実施例でも針状の部分がナノチューブであることを確認している。本実施例2では電流は交流(AC)でアーク電圧は18Vであった。チューブの量がアルゴンの圧力の増加と共に目立って増加している事が明らかである。

【0012】

【実施例3】実施例2と同様に圧力の影響をヘリウム雰囲気を使用して実験した。図3はそれぞれ(a)20 Torr、(b)100 Torr、図4はそれぞれ(a)500 Torr、(b)2500 Torrである。放電条件はACモードでおこなった。圧力が500 Torrと2500 Torrでカーボンナノチューブの量が著しく増えていくことがわかる。

【0013】

10 【実施例4】ACとDCとの違いを500 Torrの圧力で比較した。図5は、500 Torrの圧力のもとでのアルゴン雰囲気およびヘリウム雰囲気でおこなったDCモードの実験の結果である。炭素電極上に堆積生成するカーボン微粒子中のナノチューブの収率はACとDCで同じであるが、堆積量がDCモードだと著しく多く、結果として収量が増加する。またDCモードの方が放電条件が安定するため均一なナノチューブが得やすい。

【0014】

20 【実施例5】電極のカーボンの太さを変化させて実験をした。実験は10mmの電極カーボンに対して対電極カーボンを(a)6mmおよび(b)3mmにした。片方の電極が対電極に比較して小さい場合に、両方の電極が同じ場合に比較して、回収した単位重量あたりの収率は変わらなかったが、実施例4で述べたと同じようにカーボンロッド(この場合は、より太い10mmロッド)に堆積生成して回収される実効的なカーボンナノチューブの量が(a)の場合に30%、(b)の場合に50%増え、収量が増えることがわかる。

【0015】

30 【実施例6】両端の電極のカーボンロッドの太さを10mmと3mmに設定し、さらに500 Torrのヘリウム雰囲気ではDCモードで実験した。10mmの方を陰極、3mmの方を陽極とした。その結果、収率はほぼ60%であったが、消費したカーボン量に対する、電極上に堆積し回収されるカーボンナノチューブを大量に含むカーボン微粒子回収量が向上した。つまり電極の太さが等しいDCモードの実験あるいは電極の太さに差異のあるACモードの同様な実験に比べ、回収量は50%向上した。

【0016】

40 【発明の効果】本発明の作製方法によるとナノチューブを高収率で作製することができ、ナノチューブを用いた新素材作製という点で工業的有用性は極めて高い。

【図面の簡単な説明】

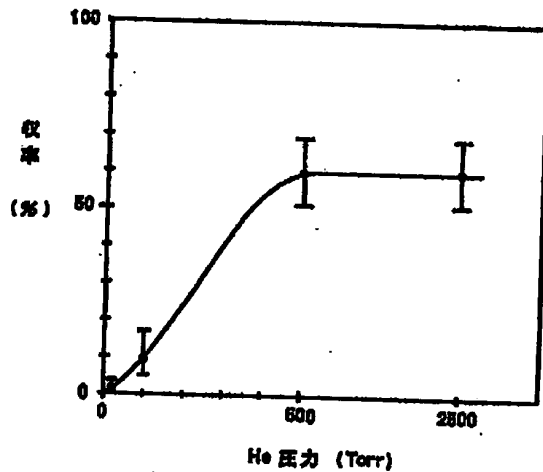
【図1】本発明の製造方法によるカーボンナノチューブの収率の圧力による変化を示す図である。

50 【図2】本発明の方法で製造したカーボンの結晶構造を示す透過電子顕微鏡写真で、製造条件はACモード、アルゴン雰囲気、圧力は(a)が100 Torr、(b)が500 Torrである。

【図3】本発明の方法で製造したカーボンの結晶構造を示す透過電子顕微鏡写真で、製造条件はACモード、ヘリウム雰囲気、圧力は(a)、(b)でそれぞれ20、100 Torrである。

【図4】本発明の方法で製造したカーボンの結晶構造を示す透過電子顕微鏡写真で、製造条件はACモード、ヘ

【図1】



リウム雰囲気、圧力は(a)、(b)でそれぞれ500、2500 Torrである。

【図5】本発明の方法で製造したカーボンの結晶構造を示す透過電子顕微鏡写真で、製造条件は、DCモード、圧力500 Torrで、雰囲気は(a)がヘリウム、(b)がアルゴンである。

【図2】



(a)



(b)

【図3】



(a)



(b)

【図5】



(a)



(b)

(6)

特開平6-280116

【図4】



(a)



(b)